



JP9279080

Biblio

Page 1

**esp@cenet**

## WATER-BASE FLUORESCENT INK COMPOSITION FOR BALLPOINT PEN

Patent Number: JP9279080  
Publication date: 1997-10-28  
Inventor(s): OKAZAKI TOSHIAKI; USHIWAKA MADOKA  
Applicant(s):: TOMBOW PENCIL CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP9279080  
Application Number: JP19960118397 19960416  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D11/18 ; C09D11/18 ; C09B67/46  
EC Classification:  
Equivalents:

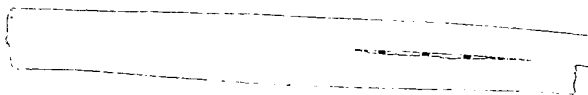
### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water-base fluorescent ink compsn. for a ballpoint pen which possesses excellent stability with the elapse of time over a long period of time, is less likely to cause a change in color tone upon exposure to sunlight, and possesses excellent writing properties, such as smooth writing feel and freedom from dripping, blurring, dotting, and leakage of the ink from the tip.

**SOLUTION:** This water-base fluorescent ink for a ballpoint pen using a fluorescent pigment of a pigment dispersed in an aq. medium comprises as indispensable components 50 to 85wt.% fluorescent pigment, 0.01 to 0.08wt.% homopolymer of a straight-chain structure of poly-N-vinylacetamide represented by the formula as a viscosity modifier, 0.5 to 5.0wt.% cross-linking polymer of the above material which is a microgel and a thixotropic thickening property, 10 to 50wt.% glycerin as a humectant, and 0.01 to 1.0wt.% ultraviolet absorber.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-279080

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I        | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|------------|--------|
| C09D 11/18                 | PSY  |        | C09D 11/18 | PSY    |
|                            | PUC  |        |            | PUC    |
| C09B 67/46                 |      |        | C09B 67/46 | B      |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全6頁)

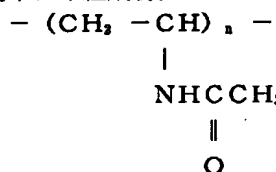
|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-118397     | (71) 出願人 | 000134589<br>株式会社トンボ鉛筆<br>東京都北区豊島6丁目10番12号 |
| (22) 出願日  | 平成8年(1996)4月16日 | (72) 発明者 | 岡崎 利章<br>東京都北区豊島6丁目10番12号 株式会社<br>トンボ鉛筆内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 牛若 円<br>東京都北区豊島6丁目10番12号 株式会社<br>トンボ鉛筆内    |

(54) 【発明の名称】 水性ボールペン用蛍光インキ組成物

(57) 【要約】 (修正有)

するものが得られる。

【解決手段】 顔料を水性媒体に分散させた蛍光顔料を用いた水性ボールペン用蛍光インキにおいて、蛍光顔料50～85重量%と、粘度調整剤として下記一般式で示されるポリN-ビニルアセトアミドの直鎖構造であるホモポリマー0.01～0.08重量%とマイクロゲルでチキソトロピック性のある増粘性を有する前記物質の架橋性ポリマー0.5～5.0重量%と保湿剤としてグリセリンを10～50重量%と紫外線吸収剤を0.01～1.0重量%を必須成分として含有したことを特徴とする水性ボールペン用蛍光インキ組成物。

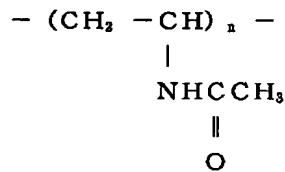


【効果】 長期の経日安定性に優れ、太陽光線にあっても色調が退・変色しにくく、さらに筆記性能として円滑な筆記感触とボタ落ち、カスレ、点字などを生じず、チップ先端からのインキ洩れを生じない優れた特性を有

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料を水性媒体に分散させた蛍光顔料を用いた水性ボールペン用蛍光インキにおいて、前記蛍光顔料50～85重量%と、粘度調整剤として下記一般式で示されるポリN-ビニルアセトアミドの直鎖構造であるホモポリマー0.01～0.08重量%と、ミクロゲルでチキソトロピック性のある増粘性を有する前記物質の架橋性ポリマー0.5～5.0重量%と、保湿剤として少なくともグリセリンを10～50重量%と、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール及び又は、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、p-アミノ安息香酸-2-ヒドロキシベンゾフェノン

## 【化1】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色剤として顔料を水性媒体に分散させた蛍光顔料を用いた水性ボールペンインキ組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水性ボールペンは、油性ボールペンに比べ筆記感触が軽く、筆記線濃度も濃く、ボタ落ちも無いなどの特徴を有しているので、今日では油性ボールペンより水性ボールペンが多用されるようになるとともに、消費者の要望が多様化し黒色・赤色・青色といった従来一般的に用いられてきた色だけでなく、黄色・桃色・橙色などの多色、さらには鮮やかな蛍光色に対する要求が出てきた。

【0003】蛍光色の筆跡を得られる筆記具としては、蛍光染料や蛍光顔料を用いた水性蛍光インキを繊維収束体をペン先として用い、塗布しても筆跡の下を隠蔽しない暗記マーカーが知られているが、前記水性蛍光インキを水性ボールペンインキとして用いるとペン先からインキがにじみ出し、先洩れ、著しい時はペン先からインキ滴が落下してしまい使用できるものではない。水性ボールペン用蛍光インキとするために、蛍光染料とポリエチレングリコール、高分子の粘度調整剤を用いたインキ（特開平6-49405）、蛍光染料とトリエタノールアミンと高分子などの粘度調整剤を用いたインキ（特開平6-73324）などが提案されている。しかしながら、蛍光染料や蛍光顔料を用いたインキは凝集や成分分離がしやすいため経日安定性に不安があるととも

に、太陽光線にあたると色調が退・変色しやすいという欠点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水性ボールペン用蛍光インキ組成物として、長期の経日安定性に優れ、太陽光線にあたっても色調が退・変色しにくい、さらに筆記性能として円滑な筆記感触とボタ落ち、カスレ、点字などを生じず、チップ先端からのインキ洩れを生じない優れた特性を有するインキを提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、顔料を水性媒体に分散させた蛍光顔料50～85重量%と、粘度調整剤としてポリN-ビニルアセトアミドの直鎖構造であるホモポリマー0.01～0.08重量%とミクロゲルでチキソトロピック性のある増粘性を有する前記物質の架橋体ポリマー0.5～5.0重量%と保湿剤としてグリセリンを10～50重量%と紫外線吸収剤として、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール及びまたは、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、p-アミノ安息香酸-2-ヒドロキシベンゾフェノンを0.01～1.0重量%を必須成分として含有させることにより蛍光顔料が凝集せず、インキの各成分が分離を起こさず安定した粘性を維持して経日安定性に優れ、太陽光線にあたっても色調が退・変色しにくく、かつ優れた筆記特性を有することを見出し本発明を完成したものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】即ち本発明は、顔料を水性媒体に分散させた蛍光顔料を着色材として使用する。具体的にはNKW-2102、同2103、同2104、同2105、同2106、同2107、同2108、同2117、同2127、同2137、同2167、同2301、同2302、同2303、同2304、同2305、同2306、同2307、同2308、同2317、同2327、同2337（以上、日本蛍光（株）製）、シンロイヒ・カラーベースSW-11、同SW-12、同SW-13、同SW-14、同SW-15、同SW-16、同SW-17、同SW-18、同SW-27、同SW-37、同SW-47、同SF-1013、同SF-1014、同SF-1015、同SF-1016、同SF-1017、同SF-1018（以上、シンロイヒ（株）製）、ピクトリアオレンジG21、ピクトリアイエローG-20、ピクトリアピンクP-G23、ピクトリアグリーンG-G24、ピクトリアレッドR-G22、ピクトリアブルーG25（以上、御国色素（株）製）等があげられ、これらは一種もしくは二種以上混合して使用することもできる。その使用割合は、着色材の濃度にもよるが50～85重量%が好ましいもの

であった。50重量%以下だと筆記線とした時、蛍光色としての鮮やかな線が得られず、85重量%以上になると相対的に保湿成分あるいは粘度調整剤の重量を減少させねばならず、耐ドライアップ性能、初筆性能や経日安定性が劣るようになる。

【0007】粘度調整剤として用いるポリN-ビニルアセトアミドの直鎖構造であるホモポリマーを0.01~0.08重量%を加えることにより、インキに曳糸性をもたせることができる。ポリマーの極性基部分であるアセトアミド基は、高い親水性を有し、ポリマー鎖に溶媒和された水分子を介して強い保湿性とポリマー鎖のからみあいを生じさせる。曳糸性は直鎖構造の分子が複雑にからみあうことによっておこり、そのからみあいが蛍光顔料成分の沈降を防止し安定なインキとなる。さらにボールの回転とともにインキが切れ目なく流出し、線切れ、点字がない筆記線となる。

【0008】更に、このポリN-ビニルアセトアミドの架橋体ポリマー0.5~5.0重量%を加えることによって三次元的構造性を付与することが可能となり、その結果チキソトロピック性のある増粘インキを得ることができる。チキソトロピック性をもたせることにより、筆記しない状態である静止時では、インキ粘度は高粘度の状態でありチップ先端からのインキ洩れが発生しない。筆記使用時には、先端のボール回転により剪断応力が加えられるので低粘度の状態になり、軽い筆圧での筆記が可能となる。曳糸性とチキソトロピック性とを付与させるふたつの成分を組み合わせることによって、より長期間顔料が凝集せず経日安定性がよく、円滑なインキ流出、軽い筆圧、良好な筆記線が得られるインキとなる。

【0009】ポリN-ビニルアセトアミドの直鎖構造であるホモポリマー0.01重量%以下だと直鎖構造の分子のからみあいが不十分なため曳糸性が弱いため、経日安定性が劣るようになるとともに、筆記時に方向性が出やすく筆記状態は悪い。0.08重量%以上だと直鎖構造の分子のからみあいが過度になり、インキが弾性力をもつようになりインキ流出を阻害してしまう。

【0010】ポリN-ビニルアセトアミドの架橋体ポリマーが0.5重量%以下だとチキソトロピック性が弱く、先端チップからのインキ洩れが生じやすく、5.0重量%以上だとチキソトロピック性が強くなりすぎ、線切れ、点字、カスレを生じ良好な筆記線が得られなくなる。曳糸性とチキソトロピック性とを付与させるふたつの成分、それぞれの重量%の比によってもそれぞれの適性重量%が異なるものの、ポリN-ビニルアセトアミドの直鎖構造であるホモポリマーは0.01~0.08重量%の範囲が好ましいものであった。ポリN-ビニルアセトアミドの架橋体ポリマーは0.5~5.0重量%の範囲が好ましいものであった。

【0011】同じように架橋体を作る水溶性樹脂としては、カルボキシビニルポリマーがあるがイオン性のため

アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤を添加すると粘度低下や白色沈殿を生じたり、金属とイオンコンプレックスを作り沈殿を生じたりするが、非イオン性であるポリN-ビニルアセトアミドは、いずれの界面活性剤を添加したり、金属チップからイオンが溶出してきても粘度低下や白色沈殿が生じず安定な粘度を長期間維持することができる。

【0012】保湿剤として用いるグリセリンは、脱キャップ時のボール表面インキの乾燥防止と筆記時にはボールの回転を円滑にさせる潤滑剤としての効果も有するので、10重量%以下ではその効果が小さく、50重量%以上になると筆記線の乾燥が遅くなったり、にじみが生じるなどの問題が生じるため、10~50重量%の範囲での使用が好ましい。

【0013】紫外線吸収剤は、筆記線が太陽光線にあたって色調が退・変色しにくくするために添加するもので、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール及びまたは、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、p-アミノ安息香酸-2-ヒドロキシベンゾフェノンを用いることができるが、本発明のような水性インキでは溶解しにくいいためその使用添加量は0.01~1.0重量%の範囲が好ましい。

【0014】上記以外に、界面活性剤、水溶性有機溶媒を筆記感触等を良好にさせる添加剤、助剤として使用することができる。例示すれば筆記感触を良好にする潤滑剤として、脂肪酸のアルカリ金属せっけん類や界面活性剤があり、アルカリ金属せっけん類を例示すればオレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウムなどがあり、界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのノニオン系界面活性剤、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホカルボン酸塩などのアニオン系界面活性剤、アルキルアンモニウム塩、アルキルベンジルアンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0015】初筆性能向上を目的とする水溶性有機溶媒としては2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどが挙げられるが、インキ組成物中の蛍光顔料を凝集させるものがあるので、蛍光顔料の種類により界面活性剤や水溶性有機溶媒の添加量および種類を替える必要があることは言うまでもない。又、黴の発生によるインキ組成物の筆記具のインキ通路におけるインキ組成物の流出

阻害を抑制するために安息香酸ナトリウム、1, 2-ベンゾチアザリン-3-オン、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどの防腐・防黴剤、更にpH調整剤も添加使用できる。

【0016】

【実施例】次に実施例により本発明を詳細に説明する。

【0017】

【表1】

(部)

|   | 実施例<br>1                     | 実施例<br>2                     | 実施例<br>3                    | 実施例<br>4                    | 実施例<br>5                    |
|---|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| NKW-2167<br>NKW-2105<br>ピクトリアオレンジG-21<br>SF-1017<br>SF-1013                         | 60                           | 60                           | 50                          | 70                          | 70                          |
| NVAポリマーGX-205 <sub>1)</sub><br>NVAポリマーGE-191 <sub>2)</sub>                          | 3<br>0.05                    | 3<br>0.05                    | 3<br>0.04                   | 5<br>0.06                   | 5<br>0.06                   |
| グリセリン<br>トリエチレングリコール  | 31.75<br>5                   | 31.75<br>5                   | 38.74<br>8                  | 14.72<br>10                 | 14.72<br>10                 |
| JF-79 <sub>3)</sub><br>プロクセルGXL <sub>4)</sub><br>EF-122B <sub>5)</sub><br>オレイン酸カリウム | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.08 | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.08 | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.1 | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.1 | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.1 |

【0018】

- 1) ポリN-ビニルアセトアミドの架橋性ポリマー (昭和電工 (株) 製)
- 2) ポリN-ビニルアセトアミドのホモポリマー (昭和電工 (株) 製)
- 3) 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール (城北化学 (株) 製)
- 4) 1, 2ベンゾチアザリン-3-オン (英国ICI社製)
- 5) ノニオン系フッ素含有界面活性剤 ((株) トーケムプロダクツ製)

【0019】実施例1～5とも各組成成分を計量したの

た。

ち、常温で攪拌しながら溶解・分散を行ない、測定温度  
25℃の条件で表2に示す粘度の蛍光インキ組成物を得

【0020】

【表2】

(cp)

|        | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| rpm 20 | 215.0 | 189.4 | 179.2 | —     | —     |
| 50     | 160.8 | 143.4 | 140.0 | 107.5 | 130.0 |
| 100    | 132.1 | 121.3 | 119.3 | 92.7  | 110.6 |

使用粘度計 (株) トキメック製 EHD型粘度計

【0021】次に比較例を示す。

【表3】

【0022】

(部)

|   | 比較例<br>1                     | 比較例<br>2                     | 比較例<br>3                 | 比較例<br>4                    |
|---|------------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| NKW-2167<br>NKW-2105<br>ピクトリアオレンジG-21<br>SF-1017                                    | 60                           | 60                           | 50                       | 70                          |
| NVAポリマーGX-205 <sub>1)</sub><br>NVAポリマーGE-191 <sub>2)</sub>                          | 4<br>—                       | —<br>2                       | 3<br>0.04                | 5<br>0.06                   |
| グリセリン<br>トリエチレングリコール  | 30.8<br>5                    | 32.8<br>5                    | 38.76<br>8               | 4.0<br>20.72                |
| JF-79 <sub>3)</sub><br>プロクセルGXL <sub>4)</sub><br>EF-122B <sub>5)</sub><br>オレイン酸カリウム | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.08 | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.08 | —<br>0.05<br>0.05<br>0.1 | 0.02<br>0.05<br>0.05<br>0.1 |

【0023】比較例1は、実施例1の組成から増粘剤を架橋性ポリマーのみを用い、その使用割合を3重量%から4重量%にして配合した蛍光インキ組成物である。比較例2は、実施例2の組成から増粘剤をホモポリマーのみを用い、その使用割合を0.05重量%から2重量%にして配合した蛍光インキ組成物である。比較例3は、実施例3の組成から紫外線吸収剤を添加しない配合で、その減量重量%である0.02重量%をグリセリンを増加させた蛍光インキ組成物である。比較例4は、実施例

4の組成から保湿剤のグリセリンを5重量%とし、その減量重量%である10.72重量%を水溶性溶剤であるトリエチレングリコールを増加させた蛍光インキ組成物である。

【0024】比較例1～4の25℃での粘度を表4に示す。

【0025】

【表4】

(cp)

|          | 比較例1   | 比較例2  | 比較例3  | 比較例4  |
|----------|--------|-------|-------|-------|
| r p m 20 | 1530.0 | 176.6 | 189.4 | —     |
| 50       | 972.3  | 137.2 | 147.5 | 129.0 |
| 100      | 565.2  | 114.2 | 123.4 | 112.1 |

【0026】次に、実施例と比較例インキの経日安定性、色の変・退色、筆記感触、ボタ落ち、カスレ、点

【0027】

【表5】

字、インキ洩れの試験結果を表5、表6に示す。

|        | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 経日安定性  | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
| 色の変・退色 | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 筆記感触   | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
| ボタ落ち   | ◎    | ◎    | ○    | ○    | ○    |
| カスレ    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
| 点字     | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
| インキ洩れ  | ◎    | ◎    | ○    | ◎    | ◎    |

【0028】

【表6】

|        | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|--------|------|------|------|------|
| 経日安定性  | △    | △    | ◎    | ◎    |
| 色の変・退色 | ○    | ○    | ×    | ○    |
| 筆記感触   | ○    | ○    | ○    | △    |
| ボタ落ち   | ◎    | ×    | ◎    | ◎    |
| カスレ    | ×    | ◎    | ◎    | ×    |
| 点字     | ×    | ◎    | ○    | △    |
| インキ洩れ  | ◎    | ×    | ◎    | ○    |

## 【0029】経日安定性試験

ポリエチレン製容器にインキを室温保存し、1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月後の粘度を測定し、粘度の変化をみた。

× : 1ヶ月で成分分離

△ : 3ヶ月良好だが6ヶ月で成分分離

◎ : 6ヶ月良好

色の変・退色

筆記線を太陽光線にブルースケール3級退色するまでさらし、蛍光色の変・退色を見た。変・退色なしを○、変・退色ありを×とした。

筆記感触 — 判定基準

ボタ落ち ◎ : 良好

カスレ ○ : 良

点字 △ : やや劣る

インキ洩れ × : 劣る

【0030】

【発明の効果】上記詳細に説明した通り、蛍光顔料50～85重量%と、粘度調整剤として下記一般式で示されるポリN-ビニルアセトアミドの直鎖構造であるホモポリマー0.01～0.08重量%とマイクロゲルでチキソトロピック性のある増粘性を有する前記物質の架橋性ポリマー0.5～5.0重量%と保湿剤として少なくとも

グリセリンを10～50重量%と紫外線吸収剤として、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール及びまたは、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、p-アミノ安息香酸-2-ヒドロキシベンゾフェノン0.01～1.0重量%を必須成分として含有したことを特徴とする水性ボールペン用蛍光インキ組成物は、長期の経日安定性に優れ、太陽光線にあたって色調が退・変色しにくく、さらに筆記性能として円滑な筆記感触とボタ落ち、カスレ、点字などを生じず、チップ先端からのインキ洩れを生じない優れた特性を有するものである。

【0031】

【化1】

